

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-296077

(43)Date of publication of application : 26.12.1986

---

(51)Int.Cl.

G09J 3/14

---

(21)Application number : 60-136898

(71)Applicant : THREE BOND CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.1985

(72)Inventor : SENBOKUTANI NAOKO  
NAGAE YUJI

---

(54) ELECTRICALLY-CONDUCTIVE ADHESIVE OF TWO-PACK CONTACT CURING TYPE

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled adhesive of cold-setting type useful as an electromagnetic wave-shielding material, etc., having high curing rate, obtained by adding a (meth)acrylate polymer, a (meth)acrylate monomer and an electrically-conductive material to both solutions, a polymerization initiator to one of the solution and a polymerization initiator to the other.

CONSTITUTION: (A) A (meth)acrylate (co)polymer or oligomer or their mixture (e.g., methyl methacrylate polymer, etc.), (B) a (meth)acrylate monomer and (C) an electrically-conductive material (e.g., Ni, etc.) in a ratio of the components A+B: the component C=35:15W65:85 (weight ratio) are added to both solutions, (D) a polymerization initiator is added to one of them and, (E) a polymerization promoter is added to the other, to give the aimed adhesive.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-296077

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)12月26日

C 09 J 3/14

7102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 二液接触硬化型導電性接着剤

⑰ 特 願 昭60-136898

⑱ 出 願 昭60(1985)6月25日

⑲ 発 明 者 仙 北 谷 直 子 八王子市狭間町1456 株式会社スリーボン内

⑲ 発 明 者 長 江 雄 二 八王子市狭間町1456 株式会社スリーボン内

⑲ 出 願 人 株式会社 スリーボン 八王子市狭間町1456  
ド

⑲ 代 理 人 弁理士 染 谷 仁

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

二液接触硬化型導電性接着剤

## 2. 特許請求の範囲

二液の両方に(メタ)アクリレートのポリマー、コポリマーまたはオリゴマー、またはこれらの混合物(成分イ)と、(メタ)アクリレートモノマー(成分ロ)と、導電材料(成分ハ)とを含有し、かつ二液のいずれか一方に重合開始剤(成分ニ)を、他方に重合促進剤(成分ホ)を含有してなる二液接触硬化型導電性接着剤。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は特に電子部品等の接着あるいは固定に使用され、さらには電磁波シールド材料としても利用される接着剤に係り、特に常温硬化型でありながら硬化速度が速く、しかもプラスチック材料、金属等に対する接着力が大きい二液接触硬化型導

電性接着剤に関する。

〔従来技術とその問題点〕

電子部品等の接着ないしは固定に利用され、あるいは電磁波シールド材料等として利用される導電性接着剤として、従来、エポキシ系の接着剤が知られている。このエポキシ系接着剤には一液型のものと二液型のものが存在する。一液型エポキシ系接着剤の欠点は加熱しなければ硬化しないため高温に弱い電子部品等には使用できず、使用箇所が制限されてしまい、また、硬化速度が遅いため量産工程への使用には不適であつた。

また、二液型エポキシ系接着剤の欠点は混合硬化型であつて、二液を正確に定量した上、さらに充分な混合を必要とするため作業性が悪くて量産性に向かず、さらに使用残しが生じるため無駄が多かつた。

さらにこれらエポキシ系接着剤は一液型、二液型ともに共通してABS、スチロール等のプラスチック材料に対して接着力が悪いため電磁波シールド材料等への利用が難しかつた。

特開昭61-296077 (2)

## 〔発明の目的〕

本発明の目的は常温硬化型であつて、しかも硬化速度が速く、さらに各種プラスチック材料に対する接着力が大きく、かつ接触硬化型であつて二液を被着体に別々に塗布の後互いに接触するのみで接着して二液の正確な定量、混合操作を必要とせず、したがつて使い残しがなく無駄が生じない、前述の公知技術に存する欠点を改良した二液接触硬化型接着剤を提供することにある。

## 〔発明の要点〕

前述の目的を達成するため、本発明によれば、二液の両方に(メタ)アクリレートのポリマー、コポリマーまたはオリゴマー、またはこれらの混合物(成分イ)と、(メタ)アクリレートモノマー(成分ロ)と、導電材料(成分ハ)とを含有し、かつ二液のいずれか一方に重合開始剤(成分ニ)を、他方に重合促進剤(成分ホ)を含有することを特徴とする。

前述の成分イは(メタ)アクリル酸エステル、ビニルエステルまたは不飽和ポリエステル

(3)

ングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロアントリメタクリレート、ビスフェノールAにエチレンオキシド付加のジメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタアクリレート、<sup>ト</sup>テトラヒドロフルフリルアクリレート、エチルメタアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ1,3-ジメタクリロキシプロパンジメタクリレート、またはこれら混合物である。

また、前述の成分ハ、すなわち、導電材料はNi, Ag, Au, Al, Cuなどの金属導電材料、またはカーボン等の非金属系の導電材料等であり、好ましくはNi, Agである。

さらに、前述の成分ニ、すなわち重合開始剤はジイソプロピルベンゼン、ヒドロパーオキシ

(5)

マー、コポリマーまたはオリゴマー、またはこれらの混合物であつて、具体的にはメチルメタクリレートポリマー、エチルメタクリレートポリマー、メチルアクリレートポリマー、エチルアクリレートポリマー、エチレンアクリルコポリマー、またはイソブチルメタクリレートのポリマーまたはコポリマー、プロピオン酸ビニルまたはスチレンアクリルコポリマー、ポリエステルポリマー等より選ばれ、これらの中で特に好ましいものはメチルメタクリレートポリマー、プロピオン酸ビニルまたはスチレンアクリルのコポリマー、エチレンアクリルコポリマーである。

前述の成分ロは被着体への接着力、保存安定性、ならびに硬化速度に影響を与える因子と認められ、前述のポリマー、コポリマーまたはオリゴマーと相溶する物質であり、具体的にはメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレ

(4)

ド、クメンハイドロパーオキシド、<sup>ト</sup>ト-ブチルハイドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、<sup>ト</sup>ト-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、アセチルパーオキシド、過酸化水素、過酸化尿素、ジイソプロピルエーテルパーオキシド、アセチルパーオキシド、テトラリンハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、<sup>ト</sup>ト-ブチルハイドロパーオキシド、あるいはこれらの混合物であり、さらに前述成分ホ、すなわち、重合促進剤はチオ尿素及びその誘導体、ヒドラジンおよびその誘導体、メルカプタン類、重金属キレート化合物、アミン類、ルイス酸、シッフ塩基、等であり、具体的にはN,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-P-トルイジン、<sup>ト</sup>トリエチルアミン等の三級アミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミン、チオ尿素、エチレントチオ尿素、ベンゾイルチオ尿素、アセチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素等のチオ尿素類、銅、コバルト、マンガン、バナジウム等

(6)

特開昭61-296077(3)

の金属の有機酸塩または無機酸塩、アスコルビン酸、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、メタ亜硫酸ナトリウム、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン等のメルカプタン類等が挙げられる。

上述の成分イ、ロおよびハは二液の両方に含有され、また、成分ニおよびホはそれぞれ別々に含有される。

これら成分の配合割合は樹脂分である成分イおよびロの合計量と導電材料である成分ハの比率が重量比で樹脂分(イ+ロ):導電材料(ハ)=35:65乃至15:85の範囲が良く、導電材料(ハ)の配合量が前記範囲よりも多い場合には接着力が低下し、さらに粘度が高くなり過ぎて使用不能になり、これが少ない場合には導電性が低下する。さらに成分イと成分ロの配合割合は重量比でイ:ロ=20:80乃至35:65の範囲が適当であるが、この比率は導電材料ハを添加した状態で液状を保つ粘度であれば特に限定されない。

なお、本発明は前述の成分イ、ロ、ハ、ニ、ホのほ

(7)

例えば2,6-ジ-第三-ブチル-P-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-第三-ブチルフェノール)、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、4,4'-チオビス-(3-メチル-6-第三-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-第三-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-第三-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-第三-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンが挙げられる。

なお、本発明はその他、使用目的に応じて種々の添加剤を加えることができ、さらにまた本発明<sup>は</sup>の接着剤を練り合わせ易くするために少量の溶剤を加えても良い。

上述のようにしてなる本発明接着剤は使用に際

(9)

かにラジカル重合禁止剤、接着力向上剤、酸化防止剤等を併用することができる。

ラジカル重合禁止剤としては例えばメチルヒドロキノン、カテコール、ヒドロキノジモノメチルエーテル、モノターシャリーブチルヒドロキノン、2,5-ジターシャリーブチルヒドロキノン、*p*-ベンゾキノン、2,5-ジフェニル-*p*-ベンゾキノン、2,5-ジターシャリーブチル-*p*-ベンゾキノン、ピクリン酸、フェノチアジン、ターシャリーブチルカテコール、2-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2,6-ジターシャリーブチルアクレゾール等が使用でき、モノマーの種類や金属フィラーによつては数種類を混合して使用しても良く、特に好ましいものとしては、*p*-ベンゾキノン、2,5-ジフェニル-*p*-ベンゾキノン、2,5-ジターシャリーブチル-*p*-ベンゾキノンが挙げられる。

接着力向上剤としては、ビスアジッドフオスフエートのリン化合物が適当であり、酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤が好ましく、例

(8)

して、例えば二液を別々に常温で被着体に塗布の後、これら塗布面を互いに接触することにより速かに硬化して接着され、プラスチック材料に対しても大きな接着力を呈する。したがって、本発明接着剤は硬化速度が速かつて接着力が大きいのみならず、従来のエポキシ系接着剤のように二液の正確な定量、混合を必要としないため作業性が良く、また使い残しが生じず、無駄がない。

なお、本発明において接触硬化とは、二成分が接触した部分から二成分全体に反応が進行するという意味であり、二成分を予め混合して使用しても特に問題はない。

〔発明の実施例〕

以下、本発明を実施例により詳述する。

実施例-1

表-1に示す各配合の二液(A液、B液)を調製した。

特開昭61-296077 (4)

表 - 1

(重量部)

A 液		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
1	ポリマー	メチルメタクリレート	9	—	—	7	7	7
		エチレンアクリルコポリマー	—	3	3	—	—	—
2	モノマー	グリシジルメタクリレート	19.5	—	12	10	10	10
		テトラヒドロフルフリルアクリレート	1.5	—	—	8	8	8
		メトキシジエチレングリコールメタクリレート	—	12	10	—	—	—
		ブトキシエチルアクリレート	—	10	—	—	—	—
3	導電材料	ニッケル粉	70	70	—	—	—	—
		銀粉	—	—	75	75	75	75
4	重合促進剤	銅粉	0.12	0.1	0.1	—	—	0.1
		アセチルアセトナトマンガン	—	—	—	0.3	—	—
		エチレンジオ尿素	0.36	0.3	0.3	0.3	—	0.3
		ジシアンジアミド	—	—	—	—	0.3	—
5	接着力向上剤	ビスアジッドフオスフエート	0.05	0.05	—	0.05	0.05	0.05
		モノ(2-メタクリロイロキシエステル)	—	—	0.05	—	—	—
6	酸化防止剤	フェノール系酸化防止剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
7	重合禁止剤	p-ベンゾキノ	0.06	0.06	0.05	0.05	—	—
		ハイドロキノ	—	—	—	—	0.05	—
		カテコール	—	—	—	—	—	0.1
8	溶剤	トルエン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
B 液		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
1	ポリマー	メチルメタクリレート	9	—	—	7	7	7
		エチレンアクリルコポリマー	—	3	3	—	—	—
2	モノマー	グリシジルメタクリレート	19.5	—	12	10	10	10
		テトラヒドロフルフリルアクリレート	1.5	—	—	8	8	8
		メトキシジエチレングリコールメタクリレート	—	12	10	—	—	—
		ブトキシエチルアクリレート	—	10	—	—	—	—
3	導電材料	ニッケル粉	70	70	—	—	—	—
		銀粉	—	—	75	75	75	75
4	重合開始剤	ジメンハイドロパーオキシド	1.08	—	0.9	—	—	—
		ジイソプロピルペルオキシド	—	1.0	—	0.9	0.9	—
		1-ブチルパーオキシベンゾエート	—	—	—	—	—	0.9
5	接着力向上剤	ビスアジッドフオスフエート	0.05	0.05	—	0.05	0.05	0.05
		モノ(2-メタクリロイロキシエステル)	—	—	0.05	—	—	—
6	酸化防止剤	フェノール系酸化防止剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
7	重合禁止剤	p-ベンゾキノ	0.06	0.06	0.05	0.05	—	—
		ハイドロキノ	—	—	—	—	0.05	—
		カテコール	—	—	—	—	—	0.1
8	溶剤	トルエン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

(//)

特開昭61-296077 (5)

表-1に示される配合物(A液、B液)を下記の表-2の通りの組み合わせで一方にA液を、他方にB液を均一に塗布した後貼り合せ、1~2度すり合せを行ない接着し、25℃で24時間養生後、接着力、体積固有抵抗の測定を行なった。接着力試験に使用したテストピースはJIS H 3100の銅板(寸法100×25×2.0mm)を用い剪断接着力を測定し、導電性試験はABS樹脂接着時の体積固有抵抗値( $\Omega \cdot \text{cm}$ )を測定することにより行なった。また保存試験はプラスチック容器に20gを分取し40℃恒温槽中に放置してゲル化するまでの時間を測定した。

表-2

組合せ No.	A 液	保存性	B 液	保存性	接着力 kg/cm <sup>2</sup>	体積固有抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$
1	A-1	10日以上	B-1	10日以上	100	$7 \times 10^{-3}$
2	A-1	"	B-2	"	50	$1 \times 10^{-2}$
3	A-2	"	B-1	"	60	$1 \times 10^{-2}$
4	A-2	"	B-2	"	50	$2 \times 10^{-2}$
5	A-3	"	B-3	"	46	$8 \times 10^{-4}$
6	A-3	"	B-4	"	55	$7 \times 10^{-4}$
7	A-4	"	B-3	"	50	$7 \times 10^{-4}$
8	A-4	"	B-4	"	80	$2 \times 10^{-4}$
9	A-5	"	B-5	"	70	$1 \times 10^{-3}$
10	A-6	5日以上	B-6	5日以上	100	$4 \times 10^{-4}$
11	A-7	"	B-7	"	100	$4 \times 10^{-4}$

表-2から明らかなように、モノマーやポリマーあるいはその他配合物は、特定の物質に限定されることなく使用可能であることが判る。

## 実施例-2

A液、B液の配合量が固定的でないことを示すため、表-3の配合液を調製した。

02

表-3

No.	ポリマー	A 液	配合比	B 液	配合比	保存性
1	ポリマー	メチルメタクリレート	7	メチルメタクリレート	7	10日以上(40℃)
2	モノマー	グリシンメタクリレート	10	グリシンメタクリレート	10	10日以上(40℃)
3	導電材料	銅粉	75	銀粉	75	10日以上(40℃)
4	重合促進剤	エチレンチオ尿素銅	0.3 0.1	—	—	10日以上(40℃)
5	重合開始剤	—	—	ジソプロピルベンゼン ハイドロパーオキサイド	0.9	10日以上(40℃)
6	接着力向上剤	ビスアジッドフオスフエート	0.05	ビスアジッドフオスフエート	0.05	10日以上(40℃)
7	硬化防止剤	フェノール系酸化防止剤	0.1	フェノール系酸化防止剤	0.1	10日以上(40℃)
8	重合禁止剤	P-ペーベンゾキノ	0.05	P-ペーベンゾキノ	0.05	10日以上(40℃)
保 存 性						10日以上(40℃)

04

03

上記配合物を用いて、以下のi)及びii)の2つの実験を行なった。

i) 混合割合の違いによる接着力、導電性の変化を2つの硬化方法を用いて測定を行ない、結果を表-4に示した。

接触方式…A液、B液を所定の割合で2枚のテストピースの内、一方にA液、他方にB液を塗布し両方を貼り合せる。(接触硬化)

混合方式…A液、B液を所定の割合で予め混合し、この混合液を2枚のテストピースの一方に塗布し接着させる。(混合硬化)

測定方法は実施例1と同様である。

ii) 接着力の強さを被着体の材質を変化させて測定を行なった。

テストピース作成はi)の接触方式を用いてA液B液をほぼ同量塗布し、貼り合わせて作成した。

各種測定はi)に準ずる。

テストピースはCu-Cu, ABS-ABS, ガラスエポキシ-ガラスエポキシを用いた。

05

特開昭61-296077 (G)

表 - 4

No.	A液とB液の配合比 A : B(重量比)	接 触 硬 化		混 合 硬 化	
		接着力(%)	導電性( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	接着力(%)	導電性( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
1	30 : 70	40	$6 \times 10^{-4}$	45	$6 \times 10^{-4}$
2	40 : 60	50	$4 \times 10^{-4}$	50	$4 \times 10^{-4}$
3	50 : 50	60	$3 \times 10^{-4}$	60	$3 \times 10^{-4}$
4	60 : 40	55	$3 \times 10^{-4}$	55	$3 \times 10^{-4}$
5	70 : 30	50	$4 \times 10^{-4}$	50	$4 \times 10^{-4}$

## 〔 発 明 の 効 果 〕

以上のとおり、本発明は二液接触硬化型導電性接着剤であつて、二液の両方に成分イ、ロおよびハを含有せしめ、かつ二液のいずれか一方に成分ニを、他方に成分ホを含有せしめたから、常温硬化型であつて、しかも硬化速度が速く、さらに各種プラスチック材料に対する接着力が大きく、かつ二液を被着体に別々に塗布の後互いに接触するのみで接着して二液の正確な定量、混合操作を必要とせず、したがつて使い残しがなく無駄が生じないという各種利点を奏しうるものである。